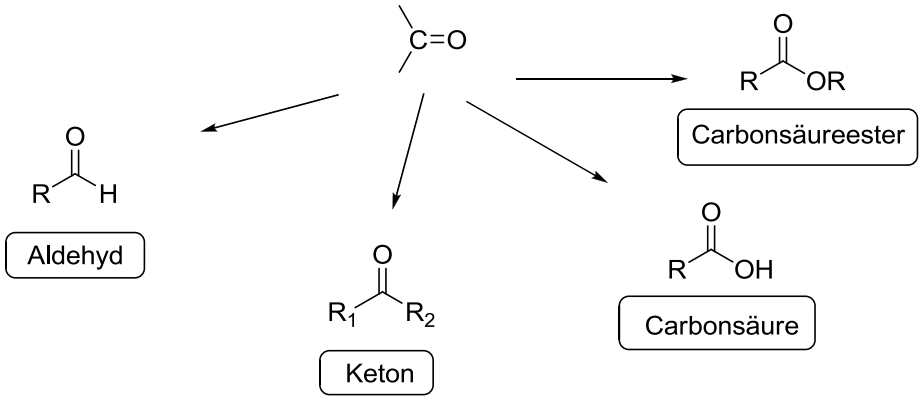
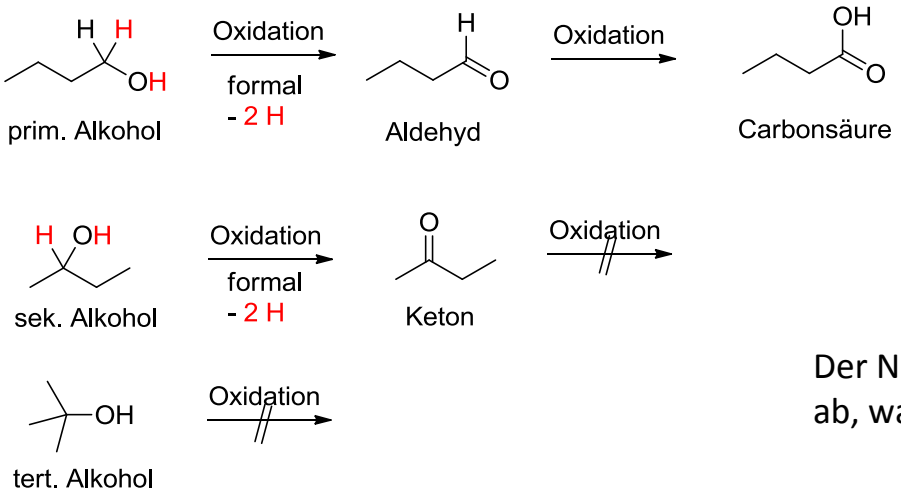
# Carbonylverbindungen

zentrales Strukturelement ist die Carbonylgruppe:



# Carbonylverbindungen

Verwandtschaft von Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren:




Der Name „Aldehyd“ leitet sich von „alcohol dehydrogenatus“ ab, was soviel wie „dehydrierter Alkohol“ bedeutet.

Alkohole können durch Oxidation in Carbonylverbindungen überführt werden, solange das Kohlenstoffatom, welches die Hydroxygruppe trägt, noch ein Wasserstoffatom besitzt.


Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

# Nomenklatur von Carbonylverbindungen

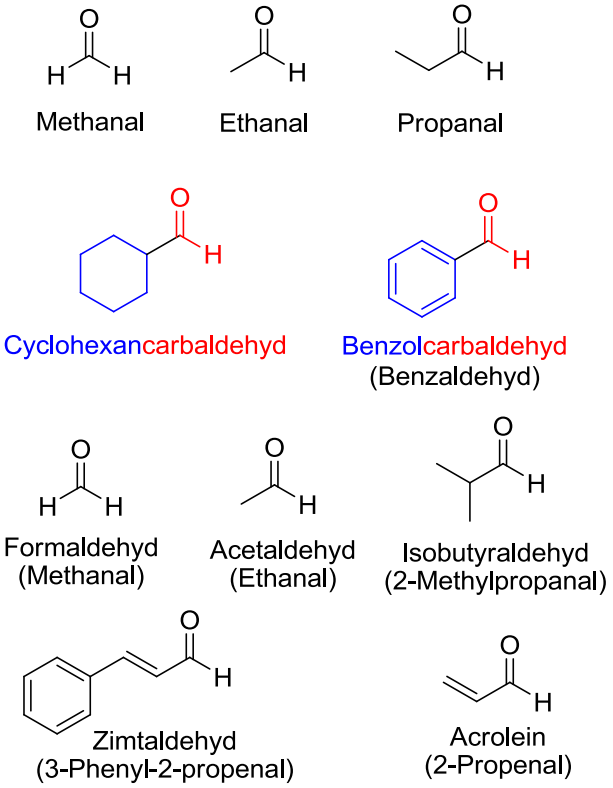
Aldehyde:

Aliphatische Aldehyde (Alkanale) besitzen den Namen des Stammalkans mit dem Suffix „al“. Das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe zählt bei der Bestimmung der Anzahl der C-Atome mit und wird mit 1 nummeriert.

Bei komplexeren Molekülen kann die „Aldehydgruppe“ –CHO auch mit dem Suffix „carbaldehyd“ bezeichnet werden. Dann fließt das Carbonylkohlenstoffatom jedoch nicht mehr in die Benennung der übrigen Substituenten ein! Die Bezeichnung mit den Präfix „Formyl“ ist ebenfalls möglich.

Viele Aldehyde werden mit Trivialnamen benannt, welche sich aus den entsprechenden Carbonsäuren ableiten. Der charakteristische Suffix lautet dann „aldehyd“.

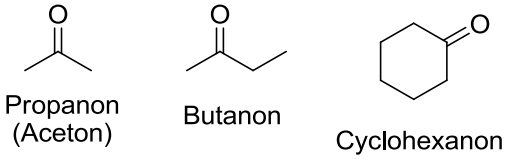
In der vereinfachten Formelschreibweise wird die Aldehyd-Funktion mit R-CHO abgekürzt, nicht als R-COH!



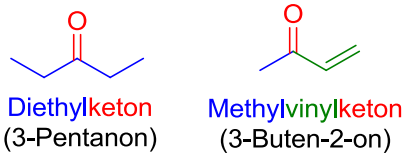
# Nomenklatur von Carbonylverbindungen

Ketone:

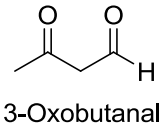
Aliphatische Ketone (Alkanone) besitzen den Namen des Stammalkans mit dem Suffix „on“. Die Position der Carbonyl-gruppe wird nummeriert. Dabei kann die Carbonylgruppe nicht die Nummer 1 tragen, da es dann ein Aldehyd wäre.




In der radikofunktionellen Nomenklatur wird die Carbonylgruppe als zentrales Strukturelement angesehen und beide Substituenten dem Wortstamm „Keton“ vorangesetzt.




Bei Molekülen mit mehreren funktionellen Gruppen kann die Carbonylgruppe auch mit dem Präfix „Oxo“ (veraltet „Keto“) benannt werden.



# Nomenklatur von Carbonylverbindungen

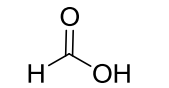
Carbonsäuren:

Aliphatische Carbonsäuren tragen den Namen des Stammalkans mit dem Suffix „säure“. Das Kohlenstoffatom der Carboxylgruppe zählt bei der Findung des Stammalkans mit. Die Carboxylgruppe hat von allen bisher genannten funktionellen Gruppen die höchste Priorität.

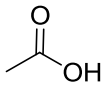
Bei komplexeren Molekülen kann diese funktionelle Gruppe auch mit dem Suffix „carbonsäure“ benannt werden. Dann wird dieses Kohlenstoffatom bei der Namensfindung der übrigen Substituenten nicht mit berücksichtigt. Ein möglicher Präfix ist auch „Carboxy“.

Moleküle mit 2 Carboxylgruppe werden als Disäuren bezeichnet, wobei die beiden Kohlenstoffatome der Carboxylgruppen mitzählen, oder als Dicarbonsäuren bezeichnet, wo diese beiden Kohlenstoffatome nicht mitzählen.

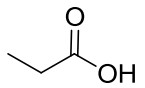
Die große Mehrheit organischer Säuren besitzt Trivialnamen.



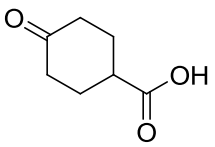
Methansäure
(Ameisensäure)



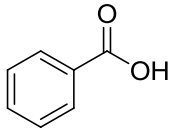
Ethansäure
(Essigsäure)



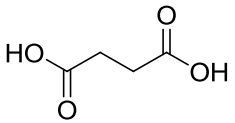
Propansäure
(Propionsäure)



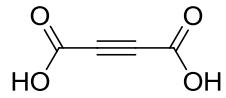
4-Oxocyclohexancarbonsäure



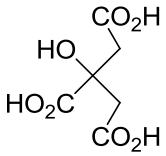
Benzolcarbonsäure
(Benzoesäure)



Butandisäure
(Bernsteinsäure)



Acetylendicarbonsäure

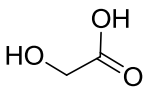


2-Hydroxypropan-1,2,3-tricarbonsäure
(Citronensäure)

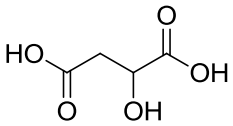

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

# Nomenklatur von Carbonylverbindungen

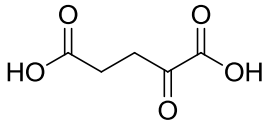
Kombination mehrere funktionelle Gruppen (Bsp. für die Bildung systematischer Namen)



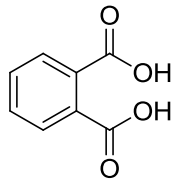
2-Hydroxyessigsäure
(Glycolsäure)



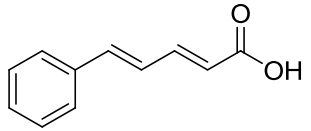
2-Hydroxybutan-1,4-disäure
(Hydroxybernsteinsäure)
(Äpfelsäure)



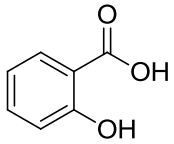
2-Oxopentan-1,5-disäure
(2-Ketoglutarsäure)



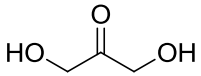
Benzol-1,2-dicarbonsäure
(Phthalsäure)



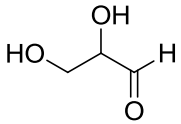
5-Phenylpenta-2,4-diensäure



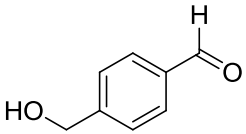
2-Hydroxybenzoesäure
(Salicylsäure)



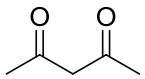
1,3-Dihydroxypropanon
(Dihydroxyaceton)



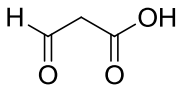
2,3-Dihydroxypropanal
(Glycerinaldehyd)



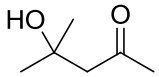
4-Hydroxymethylbenzaldehyd



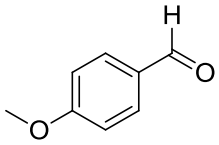
2,4-Pentandion
(Acetylaceton)



3-Oxopropansäure
(Formylessigsäure)



4-Hydroxy-4-methylpentan-2-on
(Diacetonalkohol)

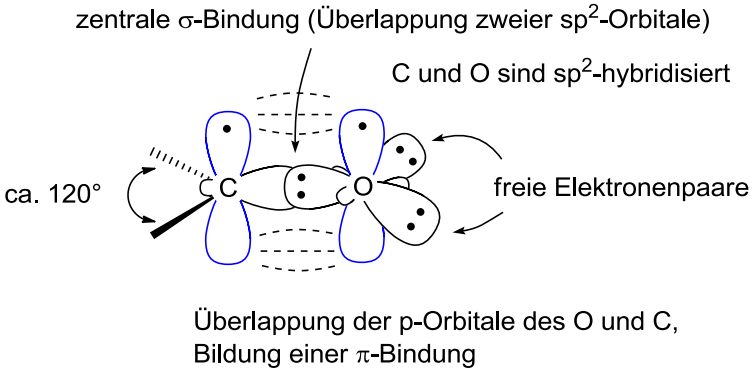


4-Methoxybenzaldehyd

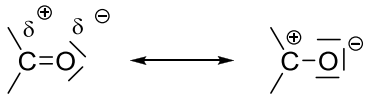

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

# Carbonylverbindungen

<u>elektronische Struktur der Carbonylgruppe:</u>




Die Carbonylgruppe ist polar.



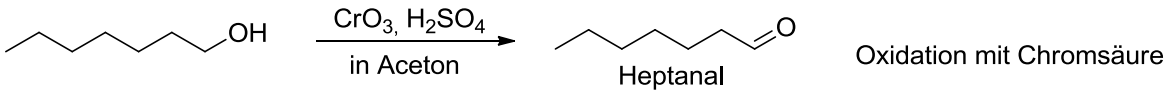
Die Polarität der Carbonylgruppe mit dem positiv polarisierten Kohlenstoffatom hat einen sehr großen Einfluss auf das gesamte Reaktionsverhalten.


Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

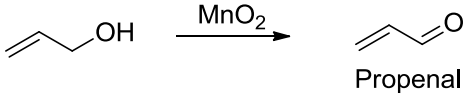
# Reaktionen von Aldehyden/Ketonen

## Darstellung:

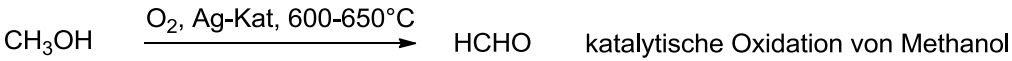
Oxidation von primären bzw. sekundären Alkoholen




Oxidation mit Chromsäure



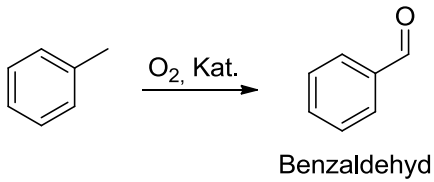

bei reaktiven (ungesättigten) Alkoholen genügt $MnO_2$ als Oxidationsmittel



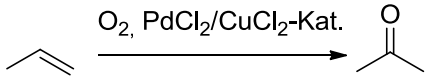

katalytische Oxidation von Methanol

Für industriell wichtige Aldehyde und Ketone existieren meist katalytische Oxidationsmethoden.

katalytische Oxidation von Alkenen etc.

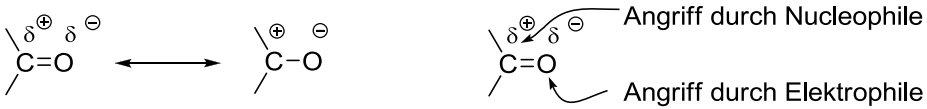



katalytische Oxidation von Toluol



# Reaktionen von Aldehyden/Ketonen

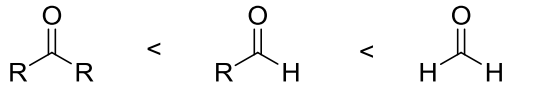
Durch die Richtung der Polarisierung wird das Reaktionsverhalten der Carbonylgruppe bestimmt.




Die Reaktivität der Carbonylgruppe wird durch die Stärke der Polarisierung bestimmt.

Elektronenliefernde Substituenten (+I/+M-Effekt) verringern die positive Partialladung des Carbonylkohlenstoffes, das führt zu einer verringerten Reaktivität. Umgekehrt erhöhen elektronenziehende Substituenten (-I/-M-Effekt) die positive Partialladung und somit die Reaktivität.

Reaktivität:



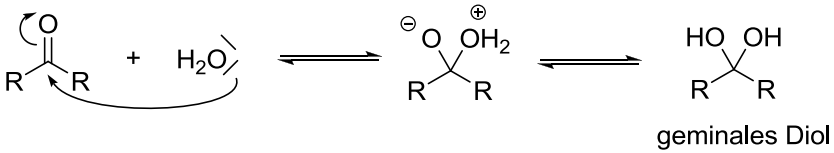
Keton < Aldehyd < Formaldehyd

<u>Aldehyde sind reaktiver als Ketone</u>.


Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

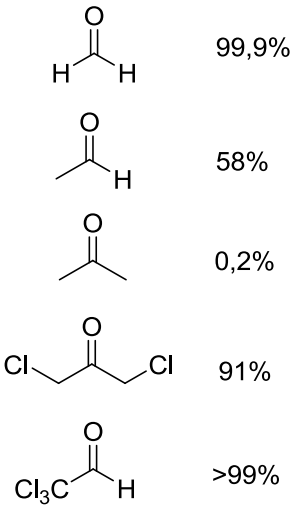
# Reaktionen von Aldehyden/Ketonen

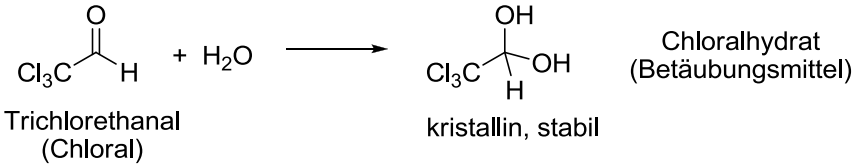
Bsp.: nucleophile Addition von Wasser




Bei der großen Mehrzahl der Carbonylverbindung liegt das Gleichgewicht auf der Seite entsprechenden Carbonylverbindung. Die C=O-Doppelbindung ist energetisch sehr begünstigt.

Hydratanteil bei 20°C



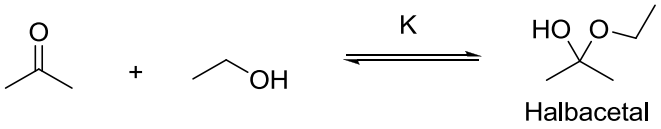

Elektronenliefernde Substituenten (Alkylgruppen) verringern die positive Partialladung am Carbonylkohlenstoff soweit, dass die Addition von Wasser und Ausbildung eines geminalen Diols energetisch keine Vorteile mehr bringt.

# Reaktionen von Aldehyden/Ketonen

## Acetale und Halbacetale:

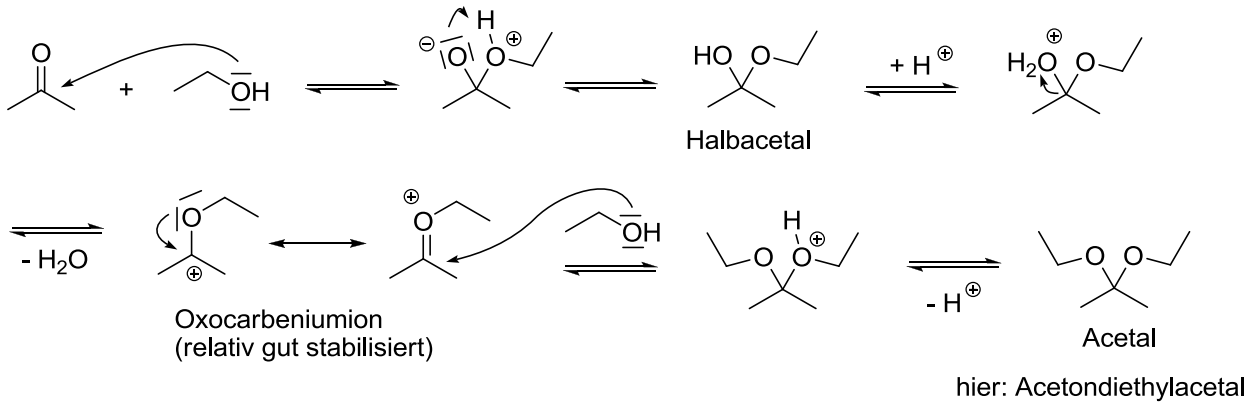
Die Addition von Alkoholen verläuft analog zur Hydratisierung.

Bsp:




Die Gleichgewichtskonstante K ist meist kleiner 1 (Ausnahme bei Kohlenhydraten).

Im Sauren verläuft die Reaktion weiter bis zum Acetal.



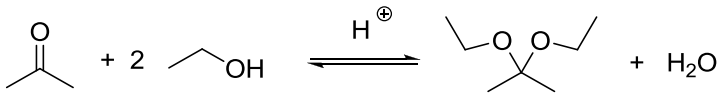

Alle Stufen der Acetalbildung sind reversibel. Acetale hydrolysieren unter sauren Bedingungen rasch wieder, sind gegenüber Basen aber stabil.

hier: Acetondiethylacetal

# Reaktionen von Aldehyden/Ketonen

Acetale und Halbacetale:

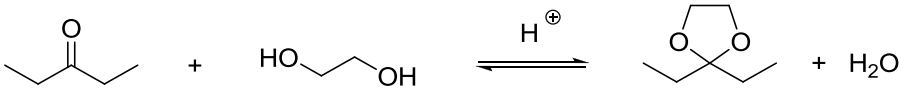
Für die Acetalbildung gilt auch wieder das Massenwirkungsgesetz:




für dieses Bsp: $K = \frac{c_{Acetal} \cdot c_{Wasser}}{c_{Aceton} \cdot c_{Ethanol}^{2}}$

Meist liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Carbonylverbindung. Ein vollständiger Umsatz lässt sich durch Entziehen des während der Reaktion entstandenen Wassers erreichen.

Mit 1,2-Diolen wie z.B. 1,2-Ethandiol erfolgt die Acetalisierung rascher:



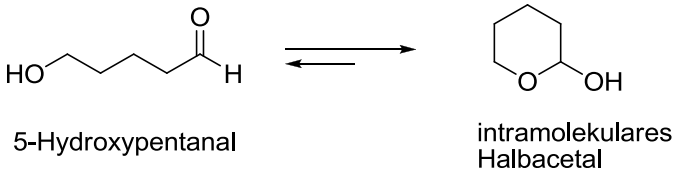

Acetale werden in Synthesen oft als Schutzgruppen für Carbonylgruppen verwendet.


Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

# Reaktionen von Aldehyden/Ketonen

intramolekulare Halbacetale:

Besitzt die Carbonylverbindung im gleichen Molekül im passenden Abstand eine Hydroxygruppe, erfolgt die Halbacetalbildung sehr leicht.



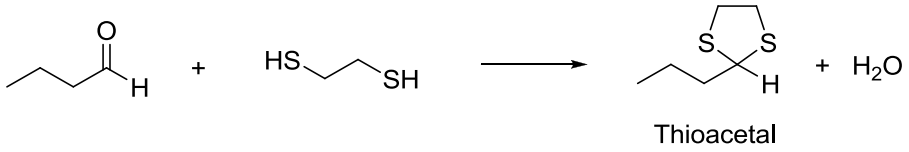

5-Hydroxypentanal

intramolekulares Halbacetal

Dieses Verhalten ist bei Kohlenhydraten sehr ausgeprägt (siehe dort).

Thioacetale:

Thiole reagieren durch die höhere Nucleophilie des Schwefels rascher mit Carbonylgruppen als Alkohole. Insbesondere Dithiole bilden besonders leicht die entsprechenden Thioacetale.




Thioacetal

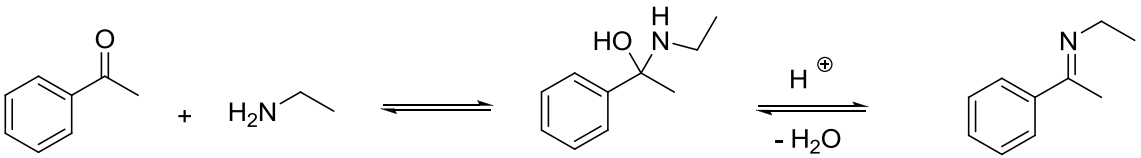
Thioacetale sind gegenüber Säuren stabiler als Acetale und bedürfen zur Spaltung anderer Methoden.


Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

# Reaktionen von Aldehyden/Ketonen

Addition von Stickstoff-Nucleophilen:

Amine reagieren ebenfalls leicht mit Carbonylgruppen. Abhängig davon, ob es sich um primäre oder sekundäre Amine handelt, bilden sich unterschiedliche Produkte.

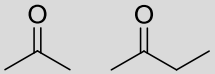
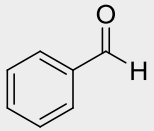
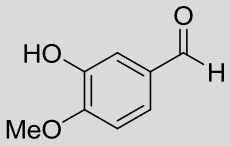



Halbaminal
(analog zum Halbacetal)

Imin

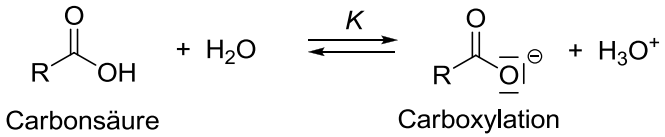
Die Addition eines primären Amins führt, analog zur Addition eines Alkohols, zunächst zur Bildung eines Halbaminals. Dieses Halbaminal kann leicht Wasser abspalten, wodurch eine C=N-Doppelbindung gebildet wird. Diese Imine können als Stickstoff-Analoga eines Ketons bzw. Aldehyds aufgefasst werden.

# Einige Aldehyde/Ketone

| Name | Formel | Verwendung |
|---|---|---|
| Methanal (Formaldehyd), giftig | | früher Konservierungsmittel für biologische Präparate (Formalinlösung), Bestandteil von Phenolharzen (Möbelspanplatten) |
| Ethanal (Acetaldehyd) | | biochemisches Abbauprodukt von Ethanol, verursacht Kopfschmerzen |
| Propanon (Aceton), Butanon |  | Lösungsmittel, Farbverdünnung, Fleckentferner |
| Benzaldehyd |  | Duft- und Aromastoff (Bittermandel) |
| Vanillin |  | Lebensmittelaroma (Vanille) |

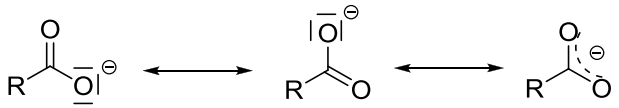
# Reaktionen von Carbonsäuren

Dissoziation von Carbonsäuren:




Carbonsäure

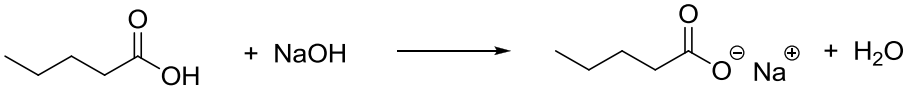
Carboxylation




Carbonsäuren dissoziieren in Wasser und sind mittelstarke bis schwache Säuren.

Ursache für die viel stärkere Dissoziation von Carbonsäuren als von Alkoholen ist die Mesomeriestabilisierung des Carboxylat-ions.

Aufgrund ihrer Acidität können Carbonsäuren mit verdünnten Basen neutralisiert und die entsprechenden Salze isoliert werden. Die Wasserlöslichkeit dieser Salze hängt von der Größe des organischen Restes ab.



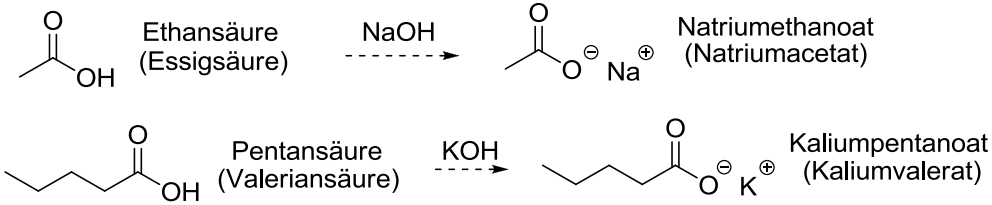

Pentansäure

Na-Salz der Pentansäure
(Natriumpentanoat)

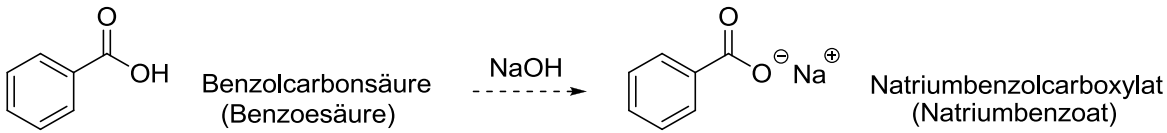
# Reaktionen von Carbonsäuren

Die Salze von Carbonsäuren werden als nach 3 verschiedenen Möglichkeiten benannt:

1) Ist der Name der Säure direkt von dem des Stammalkans abgeleitet (z.B. Methansäure), so wird der Suffix „säure“ durch „oat“ ersetzt.




2) Endet der Name der Säure auf „carbonsäure“ (z.B. Cyclohexancarbonsäure), wird dieser Suffix durch „carboxylat“ ersetzt.




3) Die große Mehrzahl der organischen Säuren trägt Trivialnamen, so dass deren Salze ebenfalls Trivialnamen besitzen.

Citronensäure bildet Citrate, Weinsäure bildet Tartrate etc.

# Reaktionen von Carbonsäuren

Aciditäten von Carbonsäuren:

1) Die Acidität nimmt mit zunehmender Kettenlänge etwas ab. Ebenso erniedrigen Alkylverzweigungen am C-Atom 2 die Säurestärke etwas (Ursache: +I-Effekt sowie schlechtere Solvatisierung, siehe Alkohole).

2) Aromatische Substituenten sowie Halogene oder andere elektronenziehende Reste erhöhen die Acidität. (Ursache: M-Effekt und –I-Effekt stabilisieren das Carboxylation zusätzlich, siehe Alkohole).

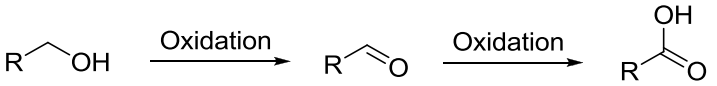
| Carbonsäure | p$K_a$ | Carbonsäure | p$K_a$ | Carbonsäure | p$K_a$ | Vergleiche | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $HCO_2H$ | 3,77 | $CH_2F$-$CO_2H$ | 2,66 | $CH_3$-$CHCl$-$CO_2H$ | 2,8 | $H_3PO_4$ | 2,15 |
| $CH_3CO_2H$ | 4,76 | $CH_2Cl$-$CO_2H$ | 2,81 | $CH_2Cl$-$CH_2$-$CO_2H$ | 4,1 | $HNO_3$ | -1,3 |
| $CH_3CH_2CO_2H$ | 4,88 | $CH_2Br$-$CO_2H$ | 2,87 | $HOCH_2$-$CO_2H$ | 3,83 | HCl | -2,2 |
| $CH_3(CH_2)_2CO_2H$ | 4,82 | $CH_2I$-$CO_2H$ | 3,13 | $HSCH_2$-$CO_2H$ | 3,55 | $H_2SO_4$ | -5,2 |
| $(CH_3)_2CH$-$CO_2H$ | 4,85 | $CHCl_2$-$CO_2H$ | 1,29 | $CH_2$=$CH$-$CO_2H$ | 4,26 | HCN | 9 |
| $(CH_3)_3C$-$CO_2H$ | 5,02 | $CCl_3$-$CO_2H$ | 0,64 | $C_6H_5$-$CO_2H$ | 4,17 | $H_2O$ | 15,7 |
| | | $CF_3$-$CO_2H$ | 0,23 | 3,5-$(NO_2)_2C_6H_3$-$CO_2H$ | 2,80 | | |


Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

# Reaktionen von Carbonsäuren

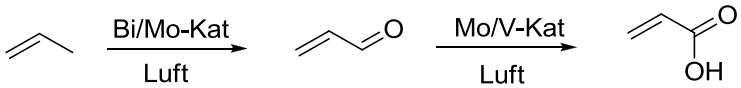
Darstellung von Carbonsäuren:

1) Oxidation primärer Alkohole und Aldehyde (Labormaßstab)




Oxidationsmittel: $CrO_3/H_2SO_4$ oder $KMnO_4$

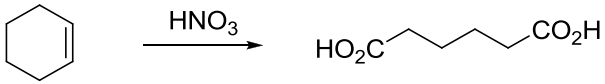
2) spezielle technische Verfahren, katalytische Oxidation von Alkanen, Addition von CO an Methanol




Acrylsäure (wichtiger Ausgangsstoff zur Herstellung von Polyacrylsäurederivaten, welche die Basis vieler Kunststoffe sind)

techn. Herstellung von Essigsäure (BASF, Monsanto)

3) Oxidation von Alkenen und Spaltung der C-C-Doppelbindung

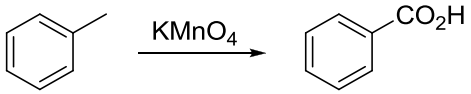



Adipinsäure, Ausgangsstoff zur Herstellung von Nylon

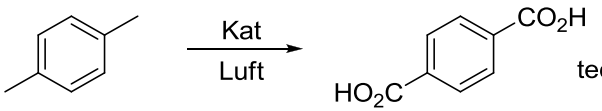
# Reaktionen von Carbonsäuren

Darstellung von Carbonsäuren:

## 4) Oxidation von Methylaromaten

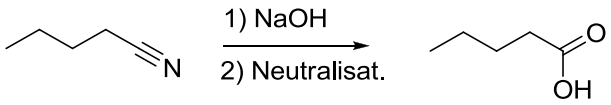



Benzoesäure (Konservierungsstoff)

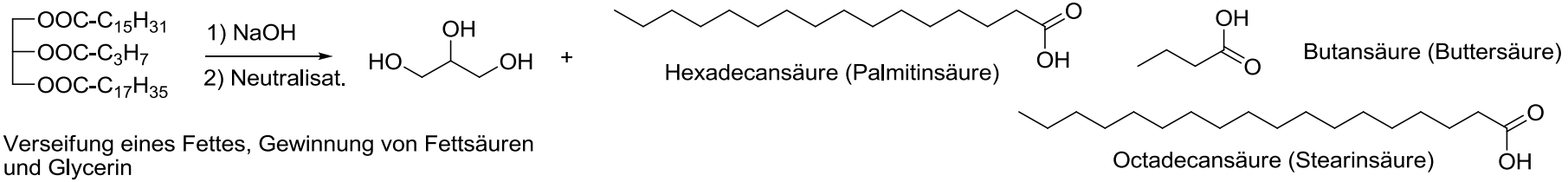



techn. Herstellung von Terephthalsäure (Ausgangsstoff für PET-Kunststoffe)

## 5) Hydrolyse anderer Carbonsäurederivate



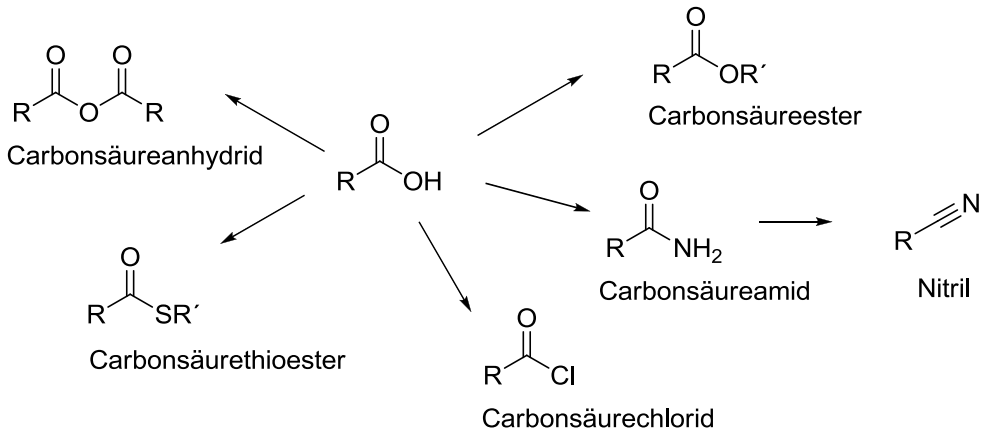

Verseifung eines Nitrils zur Carbonsäure



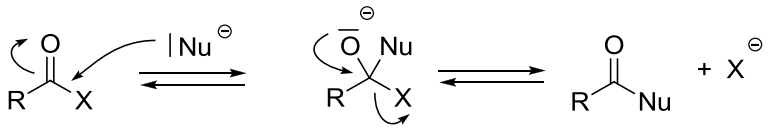

Verseifung eines Fettes, Gewinnung von Fettsäuren und Glycerin

# Reaktionen von Carbonsäuren

Carbonsäurederivate:




Alle Carbonsäurederivate reagieren nach dem gleichen Prinzip einer Additions-/Eliminierungsreaktion.



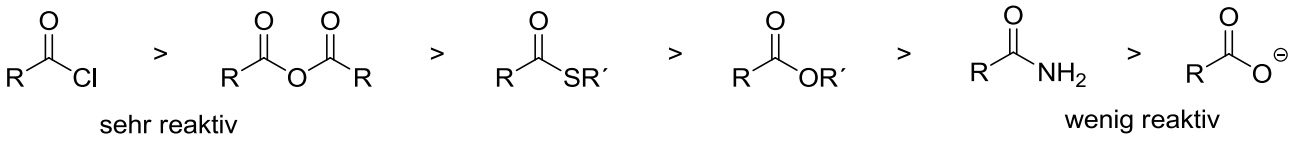
Diese Additions-Eliminierungsreaktionen werden durch Säuren und Basen katalysiert.

Säuren protonieren den Carboxylsauerstoff und erhöhen so die Elektrophilie des Carboxylkohlenstoffs, Basen können das Nucleophil ggf. deprotonieren und dessen Nucleophilie steigern.

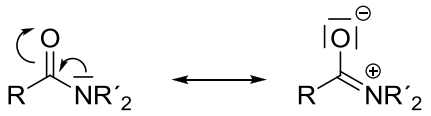
# Reaktionen von Carbonsäuren

Reaktivitäten:

Die Reaktivität dieser Carbonsäurederivate hängt stark von Ausprägung der positiven Partialladung am Carboxyl-kohlenstoffatom ab.




In Amiden ist die positive Partialladung des Carboxylkohlenstoff-atoms sehr gut durch Mesomerie des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms kompensiert (siehe später Amid-Resonanz).



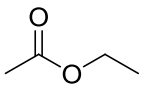

Der Einsatz freier Carbonsäuren bringt Probleme mit sich, da diese leicht durch basische Nucleophile deprotoniert werden (Säure-Base-Reaktion). Die Elektrophilie des Carboxylkohlenstoffatoms im Carboxylation ist durch die negative Ladung sehr stark herabgesetzt, so dass diese kaum mehr mit Nucleophilen reagieren.

# Carbonsäureester

Nomenklatur:

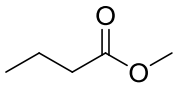
1. deutsche Benennung: Der Name des Esters setzt sich aus dem der Carbonsäure und dem Alkylrest des Alkohols zusammen. Für die Carbonsäuren werden oft die Trivialnamen benutzt (z.B. Essigsäureethyl-ester, Buttersäuremethylester, Benzoesäureisopropylester etc.)

2. IUPAC-Benennung: Die Ester werden als Alkylalkanoate bezeichnet. Der Wortstamm des Alkohols wird im Namen zuerst angeführt, dann folgt der Name des der Säure entsprechenden Carboxylates. Auch hier werden für die Carboxylate oft Trivialnamen benutzt (z. B. Ethylacetat, Isopropylbenzoat etc.)



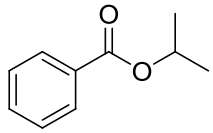
Essigsäureethylester
Ethansäureethylester

Ethylacetat
Ethylethanoat



Buttersäuremethylester
Butansäuremethylester

Methylbutyrat
Methylbutanoat



Benzoesäureisopropylester
Benzolcarbonsäure-2-propylester

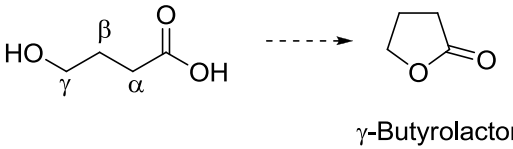
Isopropylbenzoat
2-Propylbenzolcarboxylat

Die deutsche Benennungsweise ist am einfachsten zu merken.

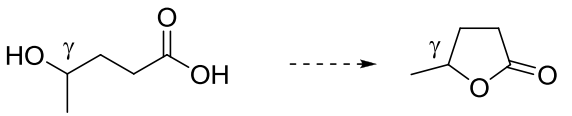
# Carbonsäureester

Nomenklatur:

Cyclische (intramolekulare) Ester werden als Lactone bezeichnet.



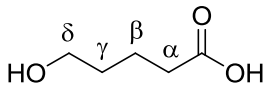

γ-Butyrolacton



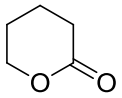

4-bzw.-γ-Hydroxyvaleriansäure



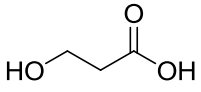

γ-Valerolacton




5-bzw.-δ-Hydroxyvaleriansäure




δ-Valerolacton



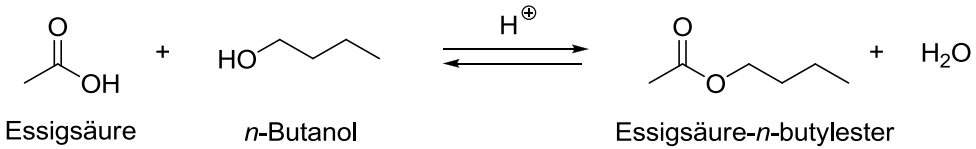

3-bzw.-β-Hydroxypropionsäure

β-Propiolacton

4-bzw. 5-Hydroxycarbonsäuren cyclisieren sehr leicht spontan, da die hierbei gebildeten 5- und 6-Ringlactone energetisch sehr günstig sind.

# Carbonsäureester

säurekatalysierte Veresterung:




Essigsäure *n*-Butanol Essigsäure-*n*-butylester

$$K = \frac{c_{Ester} \cdot c_{Wasser}}{c_{Säure} \cdot c_{Alkohol}}$$

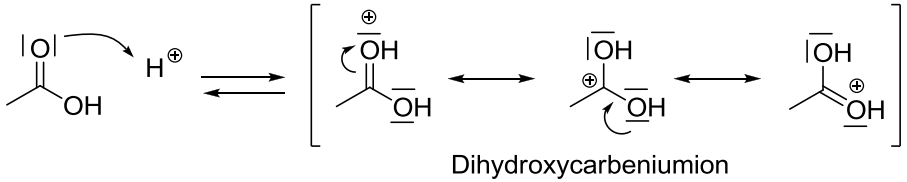
Diese Reaktion ist vollständig reversibel (Gleichgewichtsreaktion).Ohne Entfernen des Wassers beträgt K etwa 4. Daher findet unter diesen Bedingungen nur ein Umsatz bis zum Erreichen des Gleichgewichtes statt.

Die Ausbeute an Ester lässt sich erhöhen, wenn das entstehende Wasser während der Reaktion laufend entfernt wird (Abscheiden des Wassers oder Verwendung wasserbindender Reagenzien wie Schwefelsäure).

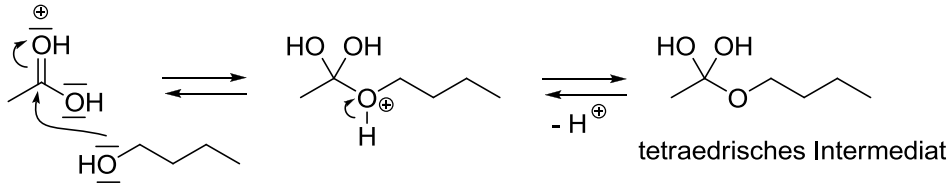
# Carbonsäureester

## Mechanismus:

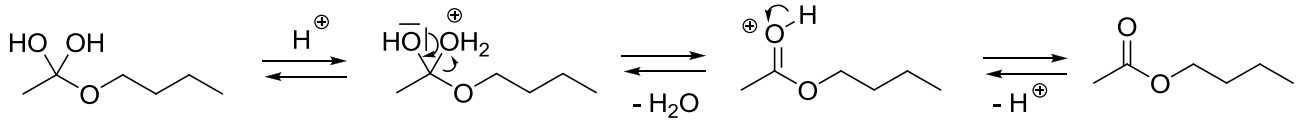
1. Schritt: Protonierung der Säure




2. Schritt: nucleophiler Angriff des Alkohols




3. Schritt: Abspaltung von Wasser

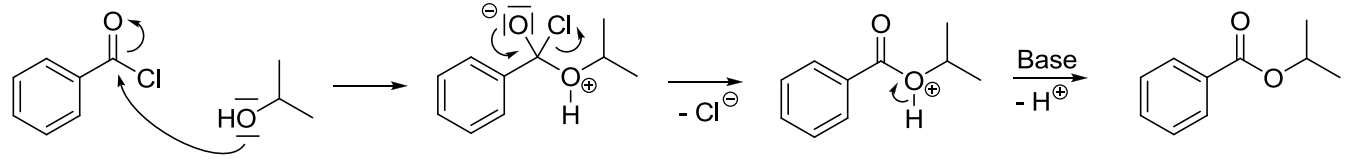



Die als Katalysator verwendete Säure (meist wenige ml $H_2SO_4$) hat die Funktion, die Carbonsäure durch Protonierung zu aktivieren und im letzten Schritt der Wasserabspaltung die OH-Gruppe in eine gute Abgangsgruppe zu überführen. Gleichzeitig bindet $H_2SO_4$ entstehendes Wasser.
Die Acidität der Carbonsäure ist zu gering, um sich selbst zu protonieren.

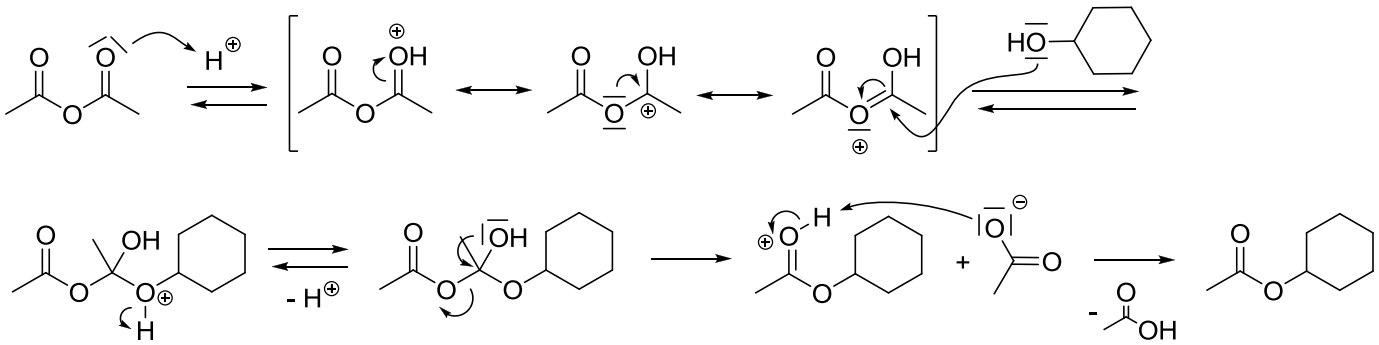
# Carbonsäureester

## Veresterung mit Carbonsäurechloriden und Anhydriden:

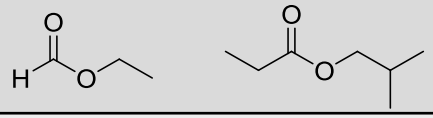
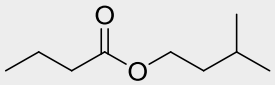
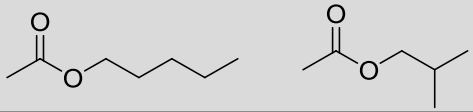
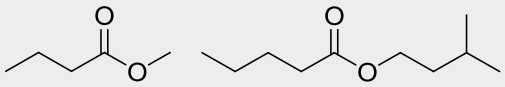
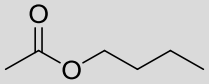
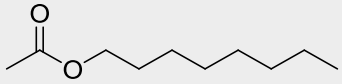
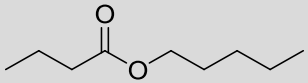
Veresterung von Isopropanol mit Benzoesäurechlorid:




Veresterung von Cyclohexanol mit Essigsäureanhydrid:



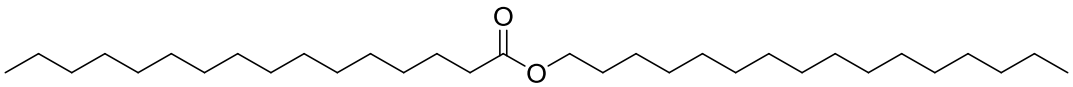
# „Frucht-Ester“

| Ester | Struktur | Vorkommen |
|---|---|---|
| Methansäureethylester<br>Propansäure-2-methylpropylester |  | Rum, Arrak,<br>Rumaroma |
| Butansäure-3-methylbutylester |  | Birnenaroma |
| Ethansäure-1-pentylester<br>Ethansäure-2-methylpropylester |  | Bananenaroma |
| Butansäuremethylester<br>Pentansäure-3-methylbutylester |  | Apfelaroma |
| Ethansäure-1-butylester |  | Ananasaroma |
| Ethansäure-1-octylester |  | Orangenaroma |
| Butansäure-1-pentylester |  | Aprikosenaroma |


Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

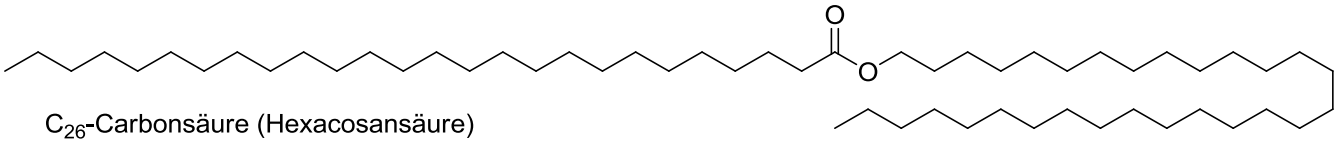
# Wachse

Wachse: Ester langkettiger Carbonsäuren und langkettiger, einwertiger Alkohole (bei Raumtemperatur fest)



Hexadecansäurehexadecylester (Cetylpalmitat)

in Walrat vorkommendes Wachs



$C_{26}$-Carbonsäure (Hexacosansäure)

Hexacosansäuretriacontylester (Bestandteil des Bienenwachses)

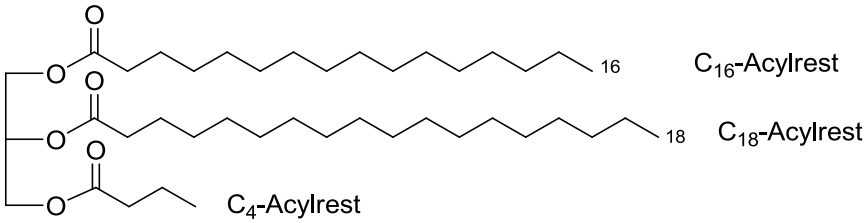
$C_{30}$-Alkohol (Triacontylalkohol)

Die biologische Funktion von Wachsen besteht bei Pflanzen in der Regulierung des Wasserhaushaltes (mit Wachsschichten überzogene Blätter).

# Lipide

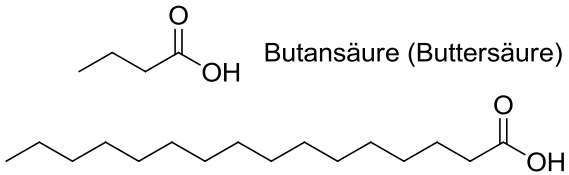
Lipide: Bildung durch Veresterung von Glycerin mit 3 langkettigen Carbonsäuren (Fettsäuren) (deshalb auch Triglyceride genannt)

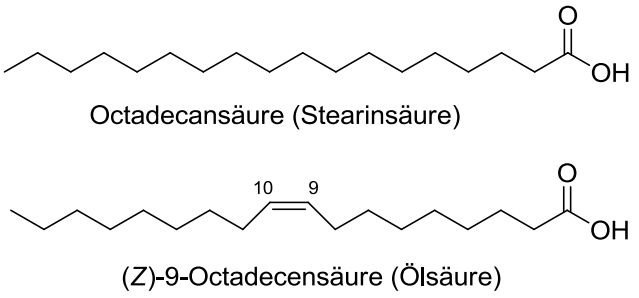
Bauprinzip eines Triglycerids:




Die natürlich vorkommenden Fettsäuren besitzen eine gerade Anzahl an C-Atomen. Dieser Fakt resultiert aus der Biosynthese von Fettsäuren, welche aus Acetat-Einheiten aufgebaut werden.

in tierischen Fetten hauptsächlich vorkommende Fettsäuren:



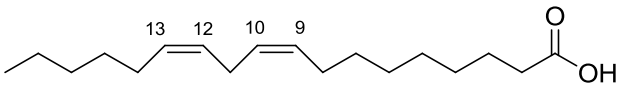
# Lipide

Unterschiede pflanzlicher und tierischer Fette/Öle:

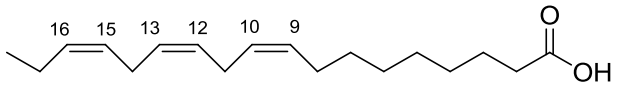
1.) Fette sind bei Raumtemperatur fest, Öle sind flüssig.

2.) Öle, insbesondere pflanzliche Öle, enthalten einen höheren Anteil ungesättigter Fettsäuren.

mehrfach ungesättigte Fettsäuren:




Linolsäure




Linolensäure

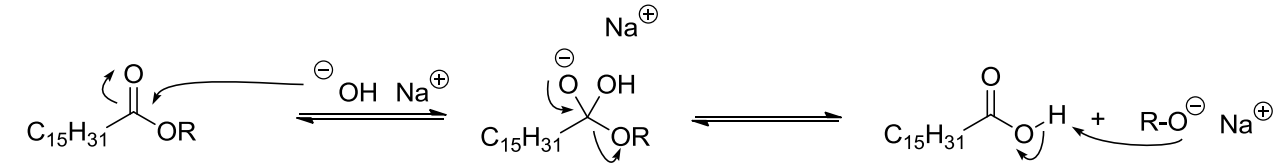
Die Doppelbindungen sind *cis*-konfiguriert.

Der menschliche Körper kann nur einfach ungesättigte Fettsäuren (Ölsäure) selbst synthetisieren. Mehrfach ungesättigte Fettsäuren sind zum Aufbau von Arachidonsäure, eines wichtigen köpereigenen Stoffwechselproduktes, notwendig und daher essentiell.

→ gesunde Ernährung

# Lipide

Basische Hydrolyse von Fetten bzw. Estern allgemein: Verseifung (abgeleitet von früheren Prozess der Seifen-herstellung bzw. Gewinnung der Na-Salze der Fettsäuren)



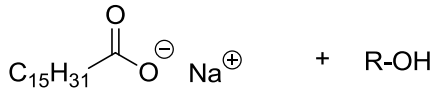

Ester einer Fettsäure

tetraedrisches Intermediat

das Alkoholat als starke Base deprotoniert sofort die freie Säure

Die Na-Salze langkettiger Fettsäure wurden früher oft als Seife verwendet. Bei hartem Wasser fallen diese jedoch oft als unlösliche Ca-Salze aus. Heute werden stattdessen Alkylsulfonate verwendet.

irreversibler Schritt

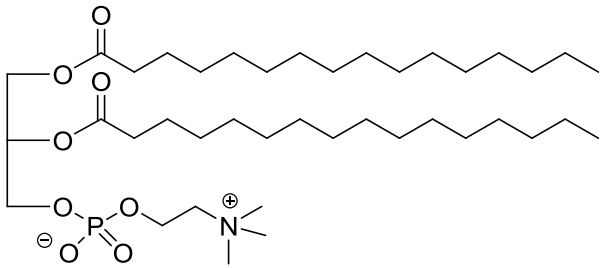



Na-Salz der langkettigen Fettsäure ("Seife")

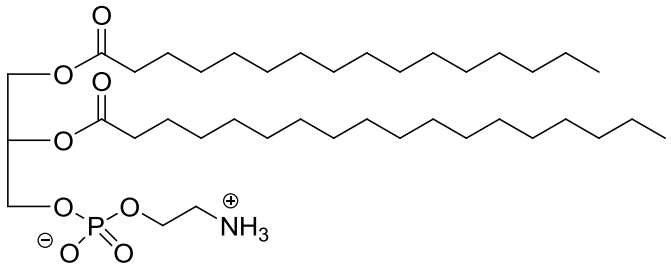
Im Gegensatz zur säurekatalysierten Esterspaltung ist die basisch Verseifung irreversibel und erfordert stöchiometrische Mengen Base.

# Phospholipide

Phospholipide sind als Membranlipide am Aufbau von Lipid-Doppelschichten beteiligt.



Bsp. eines Phosphatidylcholins (Lecithins)



Bsp. eines Phosphatidylethanolamins (Kephalins)

Die physikochemischen Eigenschaften von Lipid-Membranen (Viskosität, Fließverhalten etc.) lassen sich vom Organismus sehr gut durch den Gehalt an ungesättigten Fettsäuren steuern. Ein höherer Anteil an ungesättigten Fettsäureresten ermöglicht auch bei tieferen Temperaturen (z.B. bei ausgesprochenen Kaltwasserfischen) eine ausreichende Flexibilität der Membranen.

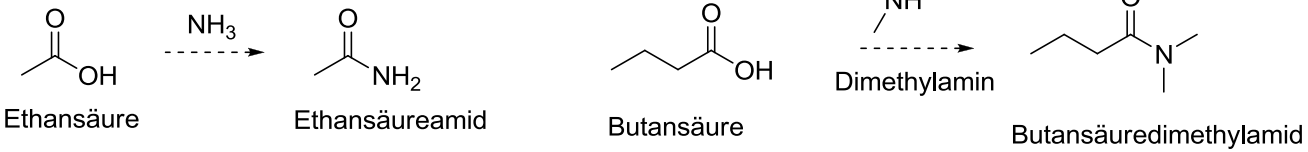
Phospholipide werden in der Lebensmittelindustrie oft als Emulgatoren verwendet → Sojalecithin.

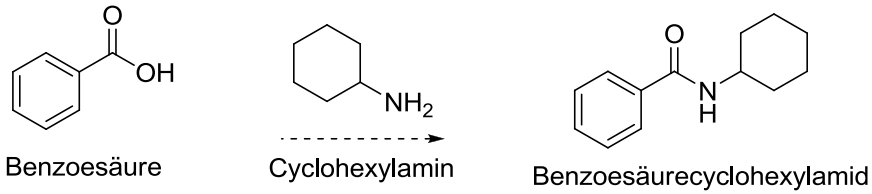
# Carbonsäureamide

Nomenklatur:

Carbonsäureamide werden in Analogie zu Estern benannt. Dem entsprechenden Carbonsäure-Wortstamm wird der Suffix „amid“ beigefügt (z.B. wird aus Ethansäure → Ethansäureamid bzw. kurz Acetamid). Trivialnamen der Carbonsäuren können ebenfalls verwendet werden.

Am Stickstoffatom evt. vorhandene Alkylsubstituenten werden bei der Benennung zwischen den Wortstamm der Carbonsäure und dem Suffix „amid“ eingeschoben.



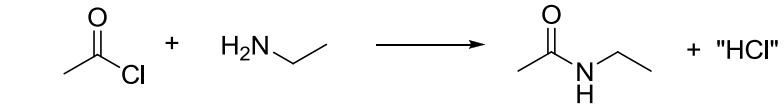




Dabei ist unbedingt zwischen dem „Amin“ und dem Carbonsäureamid zu unterscheiden. Carbonsäureamine gibt es nicht.

# Carbonsäureamide

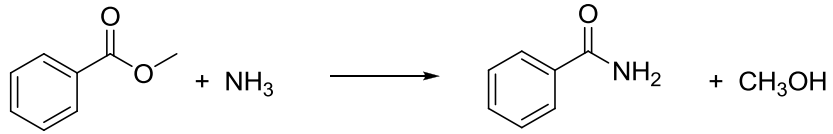
Darstellung von Amiden:

Amide lassen sich in der Regel durch Reaktion (über den Additions-Eliminierungsmechanismus) eines Carbonsäure-derivates mit Aminen darstellen. Als Carbonsäurederivate sind Säurechloride, Säureanhydride oder auch Ester geeignet.



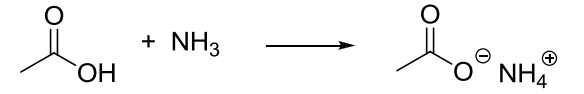

Ethansäurechlorid — Ethansäureethylamid

Die entstehende HCl wird meist von einem weiteren Äquivalent des Amins als Hydrochlorid gebunden

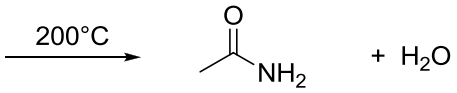



Benzoesäuremethylester — Benzoesäureamid

Aus einer freien Carbonsäure und einem Amin lassen sich keine Amide darstellen, da eine Säure-Base-Reaktion erfolgt und die Carbonsäure in das unreaktive Ammoniumcarboxylat überführt wird. Erst bei weiterem Erhitzen der Ammoniumsalze entstehen unter Wasserabspaltung Amide.




Ammoniumacetat

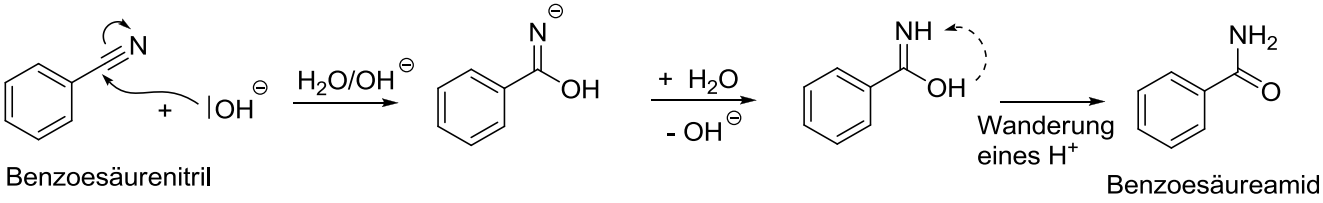



Ethansäureamid (Acetamid)

# Carbonsäureamide

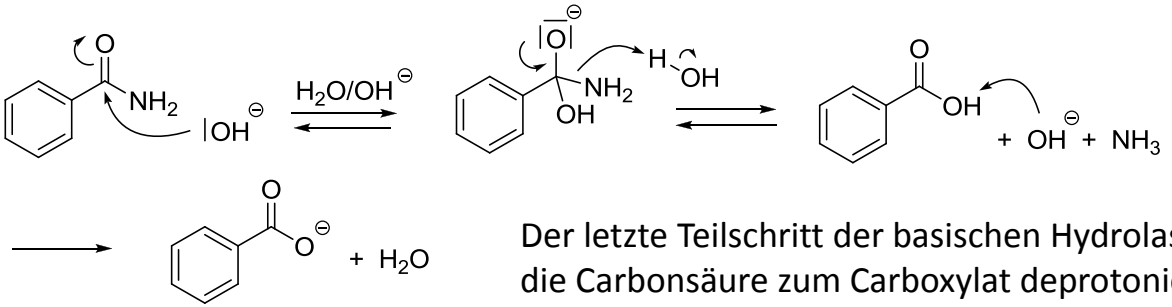
Darstellung von Amiden:

„Verseifung“ (Hydrolyse) eines Nitrils zum Amid (sowohl säurekatalysiert als auch basenkatalysiert möglich)
Netto findet die Addition von einem Äquivalent Wasser statt, wobei ein sehr stabiles Amid entsteht.




Benzoesäurenitril — Benzoesäureamid

Unter energischen Reaktionsbedingungen kann das Amid weiter zur Carbonsäure bzw. zum Carboxylat hydrolysiert werden (ebenfalls säurekatalysiert oder basisch möglich).




Der letzte Teilschritt der basischen Hydrolase des Amids ist irreversibel, da hier die Carbonsäure zum Carboxylat deprotoniert wird.

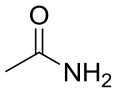
# Carbonsäureamide

<u>Eigenschaften von Amiden:</u>

Im Gegensatz zu Aminen sind Carbonsäureamide kaum basisch.

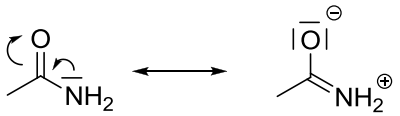
in wässriger Lösung:

mittelstarke Base




neutrale Reaktion

Ursache für die geringe Basizität von Amiden ist die Tatsache, dass das für die Basizität von Aminen verantwortliche freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms in Amiden durch Mesomerie mit dem Carboxylkohlenstoff nicht mehr vollständig zur Verfügung steht.




Amid-Resonanz

kein freies EP am N-Atom mehr,
herabgesetzte Basizität


Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de